(19) 日本国特許庁 (JP)

①特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭58—214596

⊕Int. Cl.³	識別記号	庁内整理番号	❸公開 昭和58年(1983)12月13日
D 21 H 1/40		7921—4 L	
C 08 F 8/12		7308—4 J	発明の数 1
216/06		6946—4 J	審査請求 未請求
// B 32 B 27/10	-	6921—4 F	
27/30		6921—4 F	(全 7 頁)

匈加工用原紙の製造方法

②特 願 昭57-94483

22出 願 昭57(1982)6月1日

明 者 丸山均

倉敷市酒津1660

明者 小野功 岡山県浅口郡船穂町船穂5502

梶谷浩一

倉敷市酒津1652-1

⑪出 人 株式会社クラレ

倉敷市酒津1621番地

人 弁理士 本多堅

1. 発明の名称

ん 加工用原紙の製造方法

- 2. 特許請求の範囲
 - (1) 分子内にケイ素を含む変性ポリピニルアル コールを原紙に被覆することを特徴とする加工 用原紙の製造方法。
 - (2) 分子内にケィ素を含む変性ポリビニルアル コールがピニルエステルと分子内にケィ素を含 むォレフィン性不飽和単量体との共重合体のケ ン化物である特許請求の範囲第1項記載の加工 用原紙の製造方法。
 - (3) 分子内にケィ索を含むオレフィン性不飽和 単量体が下記一般式(1)

 $CH_2 = CH - (CH_2)_n - 8i - (R^2)_{3-m}$

〔ととてnは0~4、mは0~2、R¹は炭累 数1~5のアルキル基、B2は炭累数1~40の アルコキシル基またはアシロキシル基(とこで アルコキシル基、アシロキシル基は酸素を含有

する置換基を有していてもよい)を示す。〕 て示されるビニルションである特許請求の範囲 第2項記載の加工用原紙の製造方法。

(4) 分子内にケィ素を含むオレフィン性不飽和 単量体が下記一般式(11)

$$R^{4} R^{1}m$$

$$CH_{2} = CR^{5} - CN - R^{5} - Si - (R^{2})_{5-m}$$

$$O$$

(ことでmは0~2、B¹は炭素数1~5のア ルキル基、R²は炭素数1~40のアルコキシル 基またはアシロキシル基(該アルコキシル基、 アシロキシル基は酸素を含有する置換基を有し ていてもよい)、B5は水素原子またはメチル基、 RIは水素原子または炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、 B5は炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基または連鎖炭 緊原子が酸素もしくは窒素によつて相互に結合 された2価の有機残基を示す。〕 で示される単量体である特許請求の範囲第2項

記載の加工原紙の製造方法。

変性ポリピニルアルコールが分子内にケイ

素を含む単最体単位を 0.1 ~ 1 0 モル % 含有する特許請求の範囲第 1 項記載の加工用原紙の製造方法。

- (6) 分子内にケィ素を含む変性ポリビニルアルコールの 0.2 ~ 2 0 重量 % 水溶液を原紙に該変性ポリビニルアルコールの固形分として 0.1 ~ 1 0 9/m となるように被覆する特許請求の範囲第1項記載の加工用原紙の製造方法。
- (7) 分子内にケイ素を含む変性ポリビ=ルァルコールの2~10重量が水溶液を使用する特許請求の範囲第6項記載の加工用原紙の製造方法。
 (8) 分子内にケイ素を含む変性ポリビ=ルァル
- コールを固形分として 0.5 ~ 5 9/m となるよう に被覆する特許請求の範囲第 6 項記載の加工用原紙の製造方法。
- (9) 加工用原紙がシリコーン加工用原紙である 特許請求の範囲第 1 ~第 8 項記載の加工用原紙 の製造方法。
- (n) シリコーン加工用原紙が剥離紙用原紙である特許請求の範囲第9項記載の加工用原紙の製

原紙中に浸透したり吸収されたりすることなく表 面に効率よく歩留り、加工剤の効果を十分に発揮 せしめるような性質、即ち加工剤あるいは加工剤 と共に用いられる有機溶剤に対する高度な浸透防 止効果すなわちバリャー性を有していることが強 く要求されている。しかしながら一般に原紙は多 孔性であり、そのままでは有機溶剤あるいは加工 剤を容易に紙層中に吸収し表面への歩留りを高く することができないという問題があり、この点を 改良するため従来より種々な工夫が検討されてい るが、それぞれ一長一短があり、未だ満足すべき レベルに到達していないという現状である。例え は剥離紙用原紙においては予め P V A 、カルボキ シメチルセルロース(CMC)等の水溶性樹脂を塗 布するか、あるいはポリエチレンフィルムをヲミ ネートするととにより剝離剤潜液が紙層中に浸透 するととを防止する方法が行をわれている。しか しながら例えばPVA、CMC等の水溶性樹脂を **竜布する方法は、紙に対して通常採用されている** 強布方法 (例えばサイズアレスサイジング等)が

造方法。

5. 発明の詳細な説明

本発明は加工用原紙の製造方法に関し、更に詳しくは分子内にケィ案を含む変性ポリビニルアルコールをPVAと略記する)を含有する被覆剤で紙を被覆することにより、有機溶剤および加工剤の紙層中への浸透、吸収がなく加工剤の紙表面への歩留りを高めて加工剤の効果を著しく高めりる性質をもつた加工用原紙の製造方法に関する。

原紙にシリコーン樹脂等の剥離剤を強布し粘着剤に対する剥離性を高めた剥離紙あるいは工程紙又は原紙にシリコーン樹脂等のすべり剤を強布し、摩擦抵抗を低減する性能を高めたすべり紙、強料が不必要な部位に付着するととを防止するためのマスキング紙、更には原紙上に印刷後、印刷画像を他の基体上に転写する場合に用いられる転の無としては、その上に発布される加工剤が

採用できるため塗工速度は高く生産性はよいとの 気には優れた方法であるが、得られる剥離和に対するパリヤー性が十分でなく、粘着剤に対する剥離性の優れだ別離なの優れだ別離を製造することは困難であつたたがいて対を要さるとは困難であるため、対するの別離紙原紙は有機溶剤剤に対するが、耐性が高く、粘着剤に対しては優ながあるというできる。製造速度を高くすることができず、生産性が悪いという欠点があつた。

本発明者らは、上記の欠点を克服し、有機溶剤 あるいは加工剤に対するパリャー性にすぐれ、生 産性の高い加工用原紙の製造方法について鋭意 計した結果、分子内にケイ素を含む変性 P V A を 含有する被覆剤を破で原紙を被覆するとは加工剤に 対することにより、有機溶剤あるいは加工剤に 対するパリャー性が著しく高強布方法によって に対して通常採用されている強布方法によって なわち高い生産性で製造しうることを見い出し本 発明を完成するに到つた。

以下に本発明について更に詳細に説明する。

本発明で使用される分子内にケイ素を含む変性 PVAは分子内にケイ素を含むものであればいずれでもよいが、分子内に含有されるケイ素がアルコキシル基あるいはアシロキシル基あるいはこれらの加水分解物であるショノール基又はその塩等の反応性置換基を有しているものが特に好ましく用いられる。

かかる変性 P V A の製造方法としては、① P V A の製造方法としては、① P V A の製造方法としては、① P V A を 要 と が 本 シ ル 基 又 は 水 酸 基 を 含 有 す る 変 性 ポ リ 酢 酸 ビ ニ ル に 、 シ リ ル 化 剤 を 用 い て る 方 法 、 ② ビ ニ ル エ ス テ ル と ケ ィ 素 含 有 オ レ フ イ ン 性 不 飽 和 単 最 体 と V A を 取 ら 体を ケ ン 化 す る 方 法 が 挙 げ ら れ る 。 P V A を る い は 変 性 ポ リ 酢 酸 ビ ニ ル に シ リ ル 化 の え ば 、 シ リ ル 化 か と な ば ペ ン ゼ ン 、 ト ル エ て な の た し な い 有 機 溶 媒 、 た と え ぱ ペ ン ゼ ン 、 エ ー テ ル 又

ンイソシアネート等のオルガノシリコンイソシアネート等が挙げられる。シリル化剤の導入率すなわち変性度は用いられるシリル化剤の量、反応時間によつて任意に調節することができる。また得られるケイ素含有変性 P V A の重合度、ケン化度は用いられる P V A の重合度、ケン化度上記変性ポリ酢酸 ビニルの重合度 およびケン化反応によつて任意に調節することができる。

はアセトンなどにシリル化剤を溶解させ、酸溶液 中に粉末状PVAあるいは上記変性ポリ酢酸ビニ ルを攪拌下に懸濁させ、常温~シリル化剤の郁点 の範囲の温度においてシリル化剤とPVAあるい は上記変性ポリ酢酸ビニルを反応させることによ つてあるいは更にアルカリ触媒等によつて酢酸ピ ニル単位をケン化するととによつてケイ落含有変 性PVAを得ることができる。後変性において用 いられるシリル化剤としては、トリメチルクロル ション、ジメチルジクロルション、メチルトリク ロルシラン、ピニルトリクロルシラン、ジフエニ ルジクロルション、トリエチルフルオルション等 のォルガノハロゲンション、トリメチルアセトキ シション、ジメチルジアセトキシションなどのオ ルガノシリコンエステル、トリメチルメトキシシ **ラン、ジメチルジメトキシシランなどのオルガノ** アルコキシシヲン、トリメチルシヲノール、ジエ チルションジオール等のオルガノショノール、N ーァミノエチルアミノプロピルトリメトキシシラ ン等のアミノアルキルシラン、トリメチルシリコ

れるケイ素含有オレフィン性不飽和単量体として は次式(I)で示されるビニルション、(II)で示さ れる(メタ)アクリルアミドーアルキルションが 挙げられる。

$$CH_5 = CH - (CH_2)_n - 8i - (R^2)_{5-m}$$
 (1)

「ことでのは0~4、mは0~2、 R¹は炭素数1~5のアルキル基(メチル、エチルなど)、R²は炭素数1~40のアルコキシル基またはアシロキシル基(ことでアルコキシル基又はアシロキシル基は酸素を含有する置換基を見していました。R⁵は水素原子またはメチル基、 R⁵は水素原子またはメチル基、 R⁵は炭素数1~5のアルキレン基または連鎖炭素原子が酸素もしくは窒素によつて相互に結合された2 価の有機残らであった。なか B¹が同一単量体中に2 備存する場合は B¹は同じものであつてもよいし、異な

るものであつてもよい。また R²が同一単量体中に 956 2 個以上毎する場合も、 R²は同じものであつても よいし、異なるものであつてもよい。

式 (1) で示されるビニルションの具体例として は、例えばピニルトリメトキシシラン、ピニルト リエトキシシラン、ピニルトリスー(βーメトキ シエトキシ)シヲン、ピニルトリアセトキシシヲ ン、アリルトリメトキシシヲン、アリルトリアセ トキシシラン、ピニルメチルジメトキシシラン、 ピニルジメチルメトキシシラン、ピニルメチルジ エトキシシヲン、ビニルジメチルエトキシシヲン、 ピニルメチルジアセトキシシラン、ピニルジメチ ルアセトキシシラン、ビニルイソブチルジメトキ シシヲン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビ ニルトリプトキシシヲン、ビニルトリヘキシロキ シシヲン、ビニルメトキシジヘキシロキシシヲン ピニルジメトキシオクチロキシシラン、ピニルメ トキシジオクチロキシション、ビニルトリオクチ ロキシシヲン、ピニルメトキシジヲウリロキシシ ヲン、ピニルジメトキシヲウリロキシシラン、ビ

(メタ) アクリルアミドーメチルトリメトキシション、3-(メタ) アクリルアミドープロピルメチルジメトキシション、3-(メタ) アクリルアミドープロピルジメチルメトキシション、3-(N-メチル-(メタ) アクリルアミド) ープロピルトリメトキシション等が挙げられる。

ニルメトキシジオレイロキシシヲン、ビニルジメ トキシオレイロキシシヲン、更には*一*般式

R1 m

 $CH_2 = CH \ 8i \{ (OCH_2 CH_2)_x - OH \}_{3-m}$

1 - ジメチルプロピル)アンモニウムクロリド、トリメチルー3 - (1 - (メタ)アクリルアミドプロピル)アンモニウムクロリド、1 - ビニルー2 - メチルイミダゾールおよびその 4 級化物等のカチオン性単量体等を少割合で存在させることも可能である。

本発明において使用される分子内にケイ素を含む変性 P V A の上述した 2 つの製造方法においては、ビニルエステルとケイ素を含むオレフィン性不飽和単量体との共重合体をケン化する方法が工業的製造の容易性および、得られる変性 P V A の均質性の点で好ましく用いられる。

また、ケイ素を含むオレフィン性不飽和単量体との共重合体をケン化する方法においては、(1)式で表わされる単量体との共重合体ケン化物は水溶液の粘度安定性をよびアルカリ性水溶液とした場合のアルカリに対する安定性に対する体ケン化物はアルカリに対する安定性には劣るが、水溶液が発泡しにくく、

又乾燥後得られる被膜の有機溶剤あるいは加工剤 に対するパリャー性において若干度るといり利点 を有しており、目的、使用条件によつて適宜選択 して使用することが好ましい。

本発明において使用されるケイ器を含有する変性 P V A 中のケイ器の含有量、ケン化度あるいは重合度は目的に応じて適宜選択され特に制限はない。ケイ素原子は比較的少量の含有率でも効果が発揮され、通常ケイ案を含む単量体単位として0.01~10をルま、好ましくは0.1~2.5 モル の範囲から選ばれる。ケン化度は通常 7 0~1 0 0 モル 8 の範囲が好ましい。また重合度は通常 3 0 0 ~3 0 0 0 の範囲から選ばれる。

本発明において使用される上記変性 PVAを水 に溶解するにあたつては、通常変性 PVAを水に 分散後場合によつては水酸化ナトリウム等のアル カリを添加し、攪拌しながら加温することによつ て均一な水溶液を得ることができる。

本発明で用いられる被覆剤溶液は上述の如く、 変性 PVAを水に溶解することによつて調製する

紙原紙は場合により、更にカレンダーロール等で カレンダー仕上げを行なりこともできる。

本発明の方法によれば、従来の水溶性樹脂を発 布するに用いられる強布方法が採用できるため加 工紙原紙の生産性が高く、かつ得られる加工用原 紙は有機溶剤あるいは加工剤に対する浸透防止効 果が著しく高いという性能を有しており、加工剤 の原紙表面への歩留りを高めて加工剤の効果を考 しく高めらることができるという特長をもつてい る。上述の如く、有機溶剤あるいは加工剤の浸透 に対する高い防止効果が発揮される理由について は充分解明されているわけではないが、木発明に おいて被覆剤として用いられるケィ素含有変性 P VA中のァルコキシル基、アシロキシル基が結合 したケィ素原子あるいはとれらの加水分解物であ るショノール基又はその塩は紙のセルロース機能、 紙中の顔料およびアルミニウム系化合物更には変 性PVA中の水酸基あるいはショノール基又はそ の塩との反応性が高いため、紙の表面層において とれらが相互に結合し、紙層内に被覆剤が發透す

ことができるが、この場合変性 P V A の 適度は作業性等を考慮して通常は 0.2 ~ 2 0 重量 5 程度、好ましくは 2 ~ 1 0 重量 5 の範囲から選ばれる。また、上記被獲剤溶液には必要に応じて消泡剤やP V A 等他の水溶性樹脂等を併用して使用することもできる。

るととなく、紙の表面層に強固で均一な被膜を形成するためと推定される。特に加工剤がシリコーンである場合には、上記変性 P V A 中のケイ 繁原子とシリコーンとの強い相互作用のため、シリコーン強膜が紙の表面から剥離したり、あるいは粘着剤 層 移行したりすることがなく特に効果が高い。とこでシリコーンとしてはシリコーン樹脂が主に用いられる。

本発明の方法によつて得られる加工用原紙は後述する実施例から明らかなように、その上にシリコーン等の剥離剤を強布する剥離紙用として優れた効果を発揮するものであるが、その他工程紙用原紙として、さらには有機溶剤またはその他の加工剤を強布することによつて製造される種々の加工紙用の原紙としても優れた性能を発揮するものである。

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明 するが、本発明はこれによつて限定されるもので はない。なお実施例中特にことわりのないかぎり [*] および「部」は重量基準を表わす。

実施例1

ピニルトリメトキシションと酢酸ピニルとの共 重合体をケン化してケィ素をビニルション単位と して 0.65 モルも含有し、酢酸ビニル単位のケン 化度 99.2 モルダ、 重合度1600の分子内にケイ 素を含む変性 PVAを得た。この変性 PVAを変 性PVAに対して 2.5 %の水酸化ナトリウムを含 有する水に溶解し、変性 P V Aの 4 %水溶液を作 成した。との水溶液を試験用サイズプレス機を用 いて50°Cにおいて坪景129/mの上質紙に対し てサイズプレスを実施し更に105℃で1分間乾燥 した。サイズプレスはニップ圧18 kg/cm で300 m /分で実施した。サイスプレス強工における強布 量は 1,0 9/m (両面)であつた。次いでとの強工 紙を表面温度80℃、線圧100㎏/mの条件下に カレンダー仕上げを行ない剥離紙原紙を得た。と の剥離紙原紙の透気度は10万秒以上であつた。 次にとの剥離紙原紙にシリコーン(トーレシリコ ーン SRX 357) 100 部、硬化剤 (SRX 212) 0.6部、トルエン499.4部よりなる剥離剤混合液

1 表に合せて示す。尚ととで得られた剥離紙原紙の透気度は 1 6.5 0 0 秒であり、剥離剤混合液塗布時該混合液が紙層中に浸透しているのが観察された。

比較例 2

実施例1において用いられた変性 P V A 水溶液 に替えて、無水マレイン酸と酢酸ビニルとの共重合体をケン化して得られた無水マレイン酸単位を2 モル 5 合有し、酢酸ビニル単位のケン化度が91 モル 5、重合度1700の変性 P V A の 4 5 水溶液を用いる以外は実施例1と同様に行なつた。結果を第1表に合せて示す。尚得られた剥離紙原紙の透気度は20,000秒であり、剥離剤混合液強布時 該混合液が紙層中に浸透しているのが観察された。比較例3

実施例1において用いられた変性 P V A の水溶液にかえて、C M C (第一工業製薬製、セロゲン HH)の5 %水溶液を用いる以外は実施例1と同様に行なつた。結果を第1表に合せて示す。尚得 られた剥離紙原紙の透気度は25,000秒であり、

をパーコーターにて乾燥固型分が D.7 g/m となる ように途布し、120℃、1分間乾燥して剥離紙を 作成した。剥離剤混合液は殆んど紙層中に浸透せ ず原紙表面に歩留つていることが目視により観察 された。次にこの剥離紙を1日放置安定化した後、 シリコーン剥離剤後布面ヘアクリル系粘着剤を70 μ (wet 厚み) に 強布 し、 1 0 0 C オ ー プ ン中 で 1 分間乾燥させた後、直ちに上質紙(50 9/㎡)を 貼り合せ、5切の加圧ローヲで圧着させた。との 試験片を温度 2 0°C、相対湿度 65 % R.日の恒温恒 湿下、ガラス板上にて209/mの荷重をかけ24 時間エージングを行をつた。とのようにして作成 した試験片を5cm巾に裁断し、オートグラフにて 剥離角度180℃、0.5m/mの速度で剥離紙/粘着 剤の剥離強度を測定した。結果を第1表に示す。 比較例 1

実施例 1 において用いられた分子内にケイ素を含有する変性 P V A の水溶液にかえて、無変性のP V A (クラレポパール 1 1 7)の 4 % 水溶液を用いる以外は実施例 1 と同様に行なつた。結果を第

剥離剤混合液塗布時、該混合液が紙層中に浸透しているのが観察された。

比較例 4

実施例1において得られた剥離紙原紙に替えて、 押出しコーティング機によつてクラフト紙上にポリエチレンをラミネートした剥離紙原紙を用いる以外は実施例1と同様に行なつた。尚、ポリエチレンの塗工速度はクラフト紙とポリエチレンとの接着がよい範囲での最高速度(40m/分)で行なった。ポリエチレンの塗布量は109/mであつた。剥離強度の測定結果を合せて第1表に示す。

以下余白

第 1 表より、本発明の方法によればポリエチレンヲミネートによる方法にくらべ著しく高速度でポリエチレンヲミネート紙並みの剥離性能を有する剥離紙原紙を製造しりることがわかる。

実施例 2 ~ 6

実施例1で用いられた変性 P V A の水溶液 に替えて下記変性 P V A の水溶液を用いる以外は実施例1と同様にして剥離強度を測定した。結果を第2表に示す。

実施例 2 で用いた変性 P V A の水溶液は、ビニルトリエトキシションと酢酸ビニルとの共重合体をケン化して得られたケイ素をビニルション単位として 1.0 モル 5 含有し、酢酸ビニル単位のケン化度 9 9.5 モル 5、重合度 1 4 0 0 の分子内にケイ素を含む変性 P V A を含有する水に溶解した該変性 P V A の 3 5 水溶液である。

実施例 5 で用いた変性 P V A の水溶液は、ビニルトリアセトキシションと酢酸ビニルとの共重合体をケン化して得られたケイ素をビニルション単

倒額を登録を選出る政策を対象を表する。 (サ/エ) S Carrib) 金額協用 ٥ 3.0 3.2 0 金額をのる場合を表する。 労協をナ 対がまた 摡 10万以上 20,000 16,500 25,000 湖郊照 8 ш 凾 眠 子符009年 囯 蕉 無 8 -Æ 雤 庾 茏 PVAの強布量 (1/6) 0. 定 配 寒施1 比較

受油度:印刷用紙油吸収計(東洋試验機株式会社製)により油として付出リアナンを用いて割定した。数値が大きいほど油だ対するベリャー性が高いととを示す。

≘

7) 磁気度:王鄧式磁気度測定機により測定した。数値が大きいほど空気に対する対するメリヤー性が高いことを示す。尚、一般に空気に対するメリヤー性が高いほど有機溶剤に対するメリャー性も高いといり関係がある。

位として 0.5 モル % 含有し、酢酸ビニル単位の ケン化度 98.5 モル %、 重合度 1700の分子内にケイ素を含む変性 PVAの 4% 水溶液である。

実施例 4 で用いた変性 P V A の水溶液は、ビニルジメチルアセトキシションと酢酸ビニルとの共 重合体をケン化して得られたケイ素をビニルション単位として 2.0 モル 5 含有し、酢酸ビニル単位のケン化度 9 6.5 モル 5、重合度 1 3 5 0 の分子 で かく 案 を含む変性 P V A を、 該変性 P V A に 溶 して 1.5 多の水酸化ナトリウムを含有する水に溶解した該変性 P V A の 5 多水溶液である。

実施例 5 で用いた変性 P V Aの水溶液は、ビニルメトキシジオクチロキシシランと酢酸ビニルとの共重合体をケン化して得られたケイ素をビニルション単位として 0.5 モル 5 含有し、酢酸ビニル単位のケン化度 98.5 モル 5、重合度 1750の分子内にケイ案を含む変性 P V A の 6 5 水溶液である。

実施例 6 で用いた変性 P ▼ A の水溶液は、 3 -アクリルアミドープロピルトリエトキシシランと 酢酸ビニルとの共重合体をケン化して得られたケイ素としてアクリルフミドーション単位を 0.2.5 モル系含有し、酢酸ビニル単位のケン化度 97.5 モル系、重合度1750の分子内にケイ素を含む変性 PVAの6%水溶液である。

第 2 表

	剝離 紙用原紙			剝離強度	剝離紙用
実施例	PVAの塗布量 (9/nt)	爱良度 (981)	射離剤の 浸透状況	(9 ∕ 5 <i>c</i> art)	原紙の製 造速度 (m/分)
2	0.8	10万以上	浸透せず	8	300
3	1.0	•	•	1 2	•
4	1.2	•	,	15	,
5	1,5	•	•	14	•
6	1,5	•		10	,

特許出願人 株式会社 ク ヲ レ 代 理 人 弁理士 本 多 堅

THIS PAGE BLANK (USPTO)